

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

Введение

Применение природоохранных технологий в последнее время становится все более востребованным и актуальным. Глинистые минералы широко используют в различных отраслях промышленности, медицине, косметологии, строительстве, а также в природоохранных целях. Природные минералы обладают уникальными свойствами, разнообразным химическим составом, развитой удельной поверхностью. Проведение предварительной обработки способствует улучшению сорбционных свойств минералов, что даёт возможность расширить диапазон применения алюмосиликатов.

Теоретическая часть

Глинистые минералы являются смешанно-пористыми образованиями, в структуре которых имеются микро-, мезо- и макропоры. В силу различных условий формирования отдельные представители глинистых минералов существенно различаются по форме пор всех трех типов и по соотношению их объемов. Широкое использование во многих отраслях промышленности бентонитовых глин основано на свойствах монтмориллонита, входящего в состав этих глин. Монтмориллонит содержит слои, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, которые и формируют структуру минерала. Благодаря изоморфизму широко развито замещение кремния на Al^{3+} в тетраэдрах и Al^{3+} на Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и др. в октаэдрах. При таком замещении слои обычно имеют отрицательный заряд, частично или полностью сбалансированный гидратированными обменными заряженными слои слабо связаны, между ними легко проникают молекулы воды, органических соединений, в результате слои сильно раздвигаются [1]. Нонтронит относится к высоко железистым монтмориллонитам. В основе структуры нонтронита лежит трёхслойный пакет (два слоя кремнекислородных тетраэдров, разделённых одним октаэдрическим из FeO_6), между которыми расположены молекулы воды с обмениваемыми основаниями Na и Al замещает Si в тетраэдрах.

Нонтронит представляет собой как бы изоморфную смесь собственно нонтронита и монтмориллонита [2]. Бентониты используют как без предварительной обработки, так и после физикохимических воздействий, например, кислотная и основная модификации, ионный обмен, термомодификация или воздействие различных излучений [3,4]. Кислотообработанные алюмосиликаты могут быть использованы в качестве адсорбентов, катализаторов, нанокомпозитов и проч. [5,6]. Кислотная активация способствует изменению сорбционных, физикохимических и поверхностных характеристик минералов.

В работе изучено воздействие модификатора - серной кислоты различных концентраций на бентониты Воронежской области и проведен анализ структурных и сорбционных характеристик.

Экспериментальная часть

Объекты исследования глинистые минералы монтмориллонит (М) и нонтронит (Н), кристаллохимические формулы которых следующие: нонтронит $Fe^{3+}_2[Al_xSi_{4-x}O_{10}](OH)_2 Na_{0,33}(H_2O)$,

монтмориллонит $(\frac{1}{2}Ca, \frac{1}{2}Mg, Na, K)_{0,33}(Al_{1,77}Mg_{0,33})[Si_4]O_{10}(OH)_2$

Обработку минеральных сорбентов проводили раствором H_2SO_4 в соотношении минерал: модификатор – 1 : 4. Сорбент заливали раствором модификатора и нагревали при температуре $98^\circ C$ в течении 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре $110^\circ C$ до постоянной массы, измельчали и рассеивали до фракции 200–315 мкм. Химический состав природных и активированных кислотой образцов определен рентгенофлуоресцентным методом анализа на спектрометре S8 TIGER.

В качестве сорбата для исследования сорбционной способности использовали раствор формальдегида. Формальдегид – токсичное вещество, которое содержится в сточных водах производств органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, лекарственных препаратов и т.д, ПДК_в = 0,05 мг/л. Для анализа 0,5 г модифицированного сорбента заливали 25 мл раствора формальдегида, в диапазоне концентраций 0,03 – 0,33 моль/л, время сорбции 2 часа, затем раствор отфильтровывали. Для анализа отбирали пробу раствора в количестве 10 мл. Далее сульфитным методом определяли содержание формальдегида в растворе после адсорбции. Относительная ошибка определения 1-3 %, чувствительность метода 10^{-3} моль/л.

Обсуждение результатов

Рентгеноструктурный анализ минералов представлен в табл. 1

Таблица 1 – Структурный состав минералов

Породообразующий компонент	Образец	
	Н	М
Нонтронит	80	-
Монтмориллонит	-	35
Каолинит	10	25
Иллит	10	-
Гидрослюда	-	35
Смешаннослойные	-	~ 5

Содержание породообразующего компонента в образце М невысокое (35%) в сравнении с образцом Н, который содержит 80% алюмосиликата.

Химический анализ природных и кислотно-активированных алюмосиликатов представлен в табл.2.

Таблица 2 – Химический состав сорбентов, %

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Н_прир	67,70	14,51	1,74	-	0,11	1,21	1,82	3,79	8,71	4,7
Н_H ₂ SO ₄	72,91	13,51	1,50	-	0,05	1,28	0,23	3,63	6,49	5,4
М_прир	74,50	14,46	1,57	0,32	0,03	2,37	0,57	0,95	5,01	5,1
М_H ₂ SO ₄	76,30	14,62	1,27	0,18	0,03	2,36	0,12	1,02	3,81	5,2

Проведение кислотной активации способствует увеличению в образцах SiO₂. Это происходит в связи с дислокацией октаэдрических катионов, которые переходят в раствор, в то время как нерастворимый оксид кремния остается и его содержание увеличилось. За счет взаимодействия с кислотой в алюмосиликатах уменьшается содержание некоторых основных оксидов, например, CaO, MgO, Na₂O. Оба образца содержат значительное количество оксида железа, содержание которого также снижается в результате воздействия кислоты. В результате обработки серной кислотой меняется расстояние между полостями, пористость, структура, сорбционная способность.

Проведено определение сорбции формальдегида природными и модифицированными образцами глин.

Таблица 3 – Максимальные значения сорбции на модифицированных образцах

Образец	Без обработки	H ₂ SO ₄ , моль/л				
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Н	29	38	68	57	38	31
М	35	56	61	59	35	20

Согласно данным табл. 3 оптимальная концентрация модификатора H_2SO_4 для образцов составляет 1,0 М.

По полученным данным построены изотермы сорбции (рис. 1)

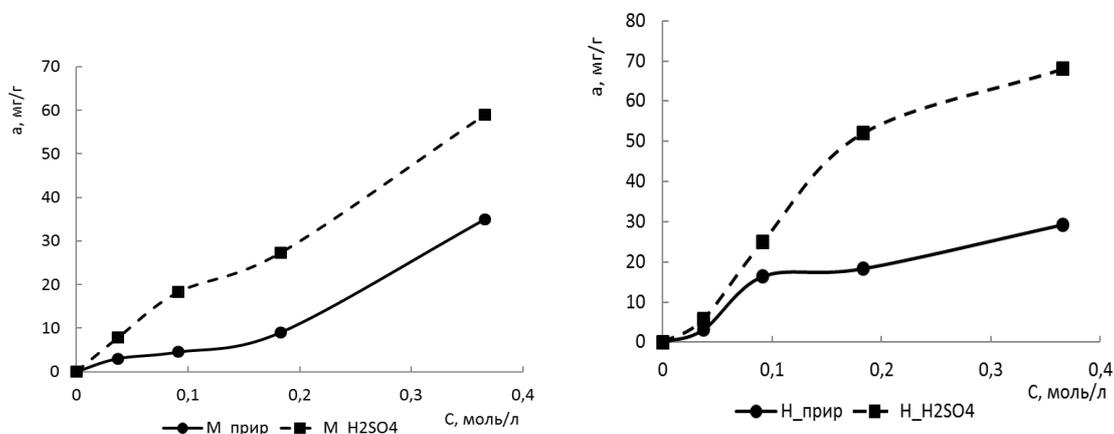


Рисунок 1 – Изотермы сорбции формальдегида на природных и активированных алюмосиликатах

Сорбция природным образцом Н в области малых концентраций формальдегида выше примерно в 4,5 раза чем у образца М. Вероятно, это связано со значительным содержанием нонтронита в минерале. В области высоких концентраций сорбция обоими образцами приблизительно одинаковая. В результате кислотной модификации алюмосиликатов происходит деалюминирование, обмен катионов на ионы водорода, разрыв связей $-Si-O-Al-$ и $-Al-O-Al-$, увеличение порового пространства, что приводит к росту сорбции, в большей степени на образце Н.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, пер. с англ., М., 1965.
2. С.И. Ципурский Выявление структурной упорядоченности нонтронитов электронографическим методом косых текстур/ С.И. Ципурский, В.А. Дриц, С.С. Чекин. Известия Академии наук СССР, серия геологическая, 1978, № 10, с. 105-113.
3. Juang, R.-S., Lin, S.-H. and Tsao, K.-H. (2002) Mechanism of the Sorption of Phenols from Aqueous Solutions into Surfactant-Modified Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**, 234-241. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8629>
4. Noyan, H., Önal, M. and Sarikaya, Y. (2007) The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. *Food Chemistry*, **105**, 156-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>

5. Hassan, M.S. and Abdel-Khalek, N.A. (1998) Beneficiation and Applications of an Egyptian Bentonite. *Applied Clay Science*, **13**, 99-115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00021-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00021-0)
6. Jovanovic, N. and Janackovic, J. (1991) Pore Structure and Adsorption Properties of an Acid Activated Bentonite. *Applied Clay Science*, **6**, 59-68. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90010-7](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90010-7)